

## LCAO-Ansatz und das algebraische Eigenwertproblem

$$\boxed{\psi(\vec{r}) = \sum_l c_l \phi_l(\vec{r})} \quad \text{Koeffizienten } c_l$$

$\uparrow$   $\uparrow$   
 $MO$   $AO's$  (z.B. Wasserstoff-Eigenfunktionen)

Bestimme Koeffizienten so, dass Schrödingergleichung erfüllt wird (im Rahmen des LCAO-Ansatzes)

$$\begin{aligned} \hat{H}\psi &= E\psi \\ \hat{H} \left( \sum_l c_l \phi_l \right) &= E \left( \sum_l c_l \phi_l \right) \\ \sum_l c_l \hat{H} \phi_l &= E \sum_l c_l \phi_l \end{aligned}$$

Multipliziere von links mit einem bestimmten  $\phi_k$  und integriere über elektronische Koordinaten:

$$\sum_l c_l \underbrace{\langle \phi_k | \hat{H} | \phi_l \rangle}_{H_{kl}} = E \sum_l c_l \underbrace{\langle \phi_k | \phi_l \rangle}_{S_{kl}}$$

Bra-Ket Notation als Kurzform für Integrale.

Matrixschreibweise:

$$\sum_l H_{kl} c_l = E \sum_l S_{kl} c_l$$

$$\boxed{(\underline{H} - E\underline{S}) \vec{c} = \vec{0}} \quad \infty \text{ dim.}$$

$\uparrow$   $\uparrow$   $\uparrow$   
 Matrizen; Koeffizienten-Vektor

### Matrix-EV-Problem der linearen Algebra.

Verallgemeinertes Eigenwertproblem (wegen Überlappmatrix  $\underline{S}$ )

#### Normierung

$$1 = \langle \psi | \psi \rangle = \sum_{k,l} \langle c_k \phi_k | c_l \phi_l \rangle = \sum_{k,l} c_k \langle \phi_k | \phi_l \rangle c_l = \vec{c}^T \underline{S} \vec{c}$$

Hier sind alle  $c_k$  als reell angenommen.